

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-118167

(43)Date of publication of application : 12.05.1998

(51)Int.Cl.

A61L 9/01

B01J 20/04

(21)Application number : 08-301240

(71)Applicant : SANGI CO LTD

(22)Date of filing : 24.10.1996

(72)Inventor : ATSUMI KIMINORI  
MATSUI KEN  
MUROFUSHI YASUYUKI  
MITSUYAMA HIDEO

## (54) DEODORANT AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a deodorant which has an excellent deodorization effect to odorous materials, such as ammonia, trimethylamine and methyl mercaptan, is capable of maintaining effective deodorizability over a long period of time, has high safety and is easy to handle and a process for producing the same.

SOLUTION: This deodorant is prepd. by carrying at least one kind of the elements selected from a group consisting of iron, copper, zinc, nickel and aluminum elements on a carrier consisting of a calcium phosphate compd. This process for production consists in adding at least one kind of the elements selected from a group consisting of the iron, copper, zinc, nickel and aluminum elements to a slurry of the calcium phosphate compd. and drying the slurry.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-118167

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) IntCl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

A 6 1 L 9/01

A 6 1 L 9/01

B

B 0 1 J 20/04

B 0 1 J 20/04

C

審査請求 未請求 請求項の数26 F D (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平8-301240

(22) 出願日 平成8年(1996)10月24日

(71) 出願人 000130776

株式会社サンギ

東京都中央区築地3丁目11番6号

(72) 発明者 渥美 公則

東京都中央区築地3丁目11番6号 株式会

社サンギ内

(72) 発明者 松井 研

東京都中央区築地3丁目11番6号 株式会

社サンギ内

(72) 発明者 室伏 康行

東京都中央区築地3丁目11番6号 株式会

社サンギ内

(74) 代理人 弁理士 逢坂 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脱臭剤及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アンモニア、トリメチルアミン、メチルメルカプタン等の匂い物質に対して優れた消臭効果を有し、長時間に渡り有効な消臭能を持続することができ、安全性が高く取扱いが容易である脱臭剤、及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 鉄元素、銅元素、亜鉛元素、ニッケル元素及びアルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素が、リン酸カルシウム系化合物からなる担体に担持されている脱臭剤。前記リン酸カルシウム系化合物のスラリーに、鉄元素、銅元素、亜鉛元素、ニッケル元素及びアルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を添加し、乾燥する、脱臭剤の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉄元素、銅元素、亜鉛元素、ニッケル元素及びアルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素が、リン酸カルシウム系化合物からなる担体に担持されている脱臭剤。

【請求項2】 前記鉄元素、前記銅元素、前記亜鉛元素、前記ニッケル元素及び前記アルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素が、リン酸カルシウム系化合物からなる前記担体に対して1～30重量%担持されている、請求項1に記載した脱臭剤。

【請求項3】 前記鉄元素、前記銅元素、前記亜鉛元素、前記ニッケル元素及び前記アルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素のそれぞれが、リン酸カルシウム系化合物からなる前記担体に対して1～30重量%担持されている、請求項2に記載した脱臭剤。

【請求項4】 前記リン酸カルシウム系化合物がアパタイト構造を有する、請求項1に記載した脱臭剤。

【請求項5】 前記リン酸カルシウム系化合物において、カルシウム元素とリン元素とのモル比がカルシウム元素/リン元素=1.5～1.67の範囲内である、請求項4に記載した脱臭剤。

【請求項6】 前記リン酸カルシウム系化合物がハイドロキシアパタイト又はハロゲン化アパタイトである、請求項4に記載した脱臭剤。

【請求項7】 前記鉄元素、前記銅元素及び前記アルミニウム元素の3種の元素が担持されている、請求項1に記載した脱臭剤。

【請求項8】 前記鉄元素、前記銅元素、前記亜鉛元素、前記ニッケル元素及び前記アルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも四種の元素が担持されている、請求項1に記載した脱臭剤。

【請求項9】 前記鉄元素、前記銅元素、前記亜鉛元素、前記ニッケル元素及び前記アルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも四種の元素のそれぞれが、リン酸カルシウム系化合物からなる前記担体に対して20重量%以下担持されている、請求項8に記載した脱臭剤。

【請求項10】 チタン元素、銀元素及びマンガン元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素が更に担持されている、請求項8に記載した脱臭剤。

【請求項11】 前記チタン元素、前記銀元素及び前記マンガン元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素のそれぞれが、リン酸カルシウム系化合物からなる前記担体に対して3重量%以下担持されている、請求項10に記載した脱臭剤。

【請求項12】 前記鉄元素、前記銅元素、前記亜鉛元素、前記ニッケル元素及び前記アルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも四種の元素と、チタン元素、銀元素及びマンガン元素からなる群より選ばれた少

なくとも一種の元素とが、リン酸カルシウム系化合物からなる前記担体に対して1～50重量%担持されている、請求項8に記載した脱臭剤。

【請求項13】 鉄元素、銅元素、亜鉛元素、ニッケル元素及びアルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素が、リン酸カルシウム系化合物からなる担体に担持されている脱臭剤を製造するに際し、リン酸カルシウム系化合物のスラリーに、前記鉄元素、前記銅元素、前記亜鉛元素、前記ニッケル元素及び前記アルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を添加し、乾燥する、脱臭剤の製造方法。

【請求項14】 リン酸カルシウム系化合物の前記スラリーに、鉄化合物、銅化合物、亜鉛化合物、ニッケル化合物及びアルミニウム化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種の金属化合物を溶解し、攪拌後に乾燥する、請求項13に記載した製造方法。

【請求項15】 前記金属化合物を金属塩とする、請求項14に記載した製造方法。

【請求項16】 前記鉄元素、前記銅元素、前記亜鉛元素、前記ニッケル元素及び前記アルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を、リン酸カルシウム系化合物からなる担体に対して1～30重量%担持させる、請求項13に記載した製造方法。

【請求項17】 前記鉄元素、前記銅元素、前記亜鉛元素、前記ニッケル元素及び前記アルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素のそれぞれを、リン酸カルシウム系化合物からなる前記担体に対して1～30重量%担持させる、請求項16に記載した製造方法。

【請求項18】 アパタイト構造を有する前記リン酸カルシウム系化合物を使用する、請求項13に記載した製造方法。

【請求項19】 前記リン酸カルシウム系化合物において、カルシウム元素とリン元素とのモル比をカルシウム元素/リン元素=1.5～1.67の範囲内とする、請求項18に記載した製造方法。

【請求項20】 前記リン酸カルシウム系化合物をハイドロキシアパタイト又はハロゲン化アパタイトとする、請求項18に記載した製造方法。

【請求項21】 前記鉄元素、前記銅元素及び前記アルミニウム元素の3種の元素を担持させる、請求項13に記載した製造方法。

【請求項22】 前記鉄元素、前記銅元素、前記亜鉛元素、前記ニッケル元素及び前記アルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも四種の元素を担持させる、請求項13に記載した製造方法。

【請求項23】 前記鉄元素、前記銅元素、前記亜鉛元素、前記ニッケル元素及び前記アルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも四種の元素のそれぞれを、リン酸カルシウム系化合物からなる前記担体に対して2

0重量%以下担持させる、請求項22に記載した製造方法。

【請求項24】 チタン元素、銀元素及びマンガン元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を更に担持させる、請求項22に記載した製造方法。

【請求項25】 前記チタン元素、前記銀元素及び前記マンガン元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素のそれぞれを、リン酸カルシウム系化合物からなる前記担体に対して3重量%以下担持させる、請求項24に記載した製造方法。

【請求項26】 前記鉄元素、前記銅元素、前記亜鉛元素、前記ニッケル元素及び前記アルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも四種の元素と、チタン元素、銀元素及びマンガン元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素とを、リン酸カルシウム系化合物からなる前記担体に対して1～50重量%担持させる、請求項22に記載した製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、悪臭成分、有害成分等を除去及び低減することができる脱臭剤及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、住環境やライフスタイルの多様化、及び多種多様の製品の供給によって家庭やオフィス等で発生する様々な臭気（匂い物質）に対して関心が高まっており、容易に悪臭を除去、低減できる脱臭剤に対するニーズも大きくなっている。

【0003】アンモニア、トリメチルアミン、メチルメルカプタン等に代表される悪臭物質（以下、匂い物質と称することがある。）は、一般には環境衛生上有害で、人間の健康を害する恐れがあり、また、有害でない匂い物質であっても、人によっては不快感を受けたり、ストレスを感じたりする場合がある。

【0004】そのため、従来より、家庭で飼育されているペット類の糞尿等による悪臭物質の除去、オフィスで発生するタバコ等による悪臭の除去、トイレの消臭、タンスや押入れの消臭、自動車内の消臭、食品工場の消臭等が行われており、特に、快適な環境整備が望まれる近年においては、このような匂い物質を充分に除去、低減することが強く望まれている。

【0005】上記の悪臭等の匂い物質を除去、低減するために、従来より、様々な方法が用いられており、例えば、芳香剤や香料等を用いて上記の匂い物質による匂いをマスキングしたり相殺効果によって悪臭を中和させる方法や、活性炭やゼオライト等の多孔性物質に上記の匂い物質を吸着させて除去する方法や、酸化剤や還元剤等によって匂い物質を中和させる方法等が一般的に用いられている。

【0006】しかし、芳香剤や香料等を用いたマスキ

ング作用による感覚的脱臭方法では、匂い物質自体が依然として存在し、この匂い物質による環境衛生上の問題が残り、また、この匂い物質と芳香剤や香料との相性が悪いと、別の悪臭を生じる等の課題がある。

【0007】また、脱臭剤として従来から使用されている活性炭は、臭気成分によって、吸着能力に大きな差があり、更に吸着作用であるため吸着能力（即ち消臭能力）に限界があり、また、雰囲気中の水分が悪臭ガスの吸着の妨げになったりするために、活性炭を定期的に交換する必要がある。このため、定期的な交換作業が必要で、管理が煩雑であると共に、長期的な使用コストが高くなる等の欠点がある。

【0008】また、酸やアルカリ等を用いて匂い物質を中和する方法においては、匂い物質に対応させて適切な酸やアルカリを選択して使用しなければならず、選択するための操作や手間が面倒であり、安全性やコストの面においても問題がある。

【0009】このような背景から、安全性に優れ、再生使用が可能な酸分解触媒の開発が盛んに進められている。ここで、「酸分解」とは、例えば鉄やアルミニウム等の金属を触媒として、空気中の酸素とアンモニア等の匂い物質とを反応させ、酸化及び分解するものである。

【0010】この種の酸分解を利用する酸分解触媒系の脱臭剤として、平7-171384号公報に、活性炭等の多孔性物質に一種以上の金属酢酸塩を添着したものの、平5-98184号公報には、ゼオライト又はケイ酸マグネシウムと活性アルミナと白金族金属塩とを主剤としたもの、平4-66124号公報には、ゼオライトと金及び鉄の金属酸化物を担持したものが開示されている。

【0011】しかしながら、これらの技術による酸分解触媒系の脱臭剤は、全般的な脱臭能が十分ではない。例えば、メチルメルカプタン等の特定のガスに対する脱臭能が劣る、酸分解能が不十分で長期間の脱臭能が持続されない、常温等の低い温度領域で脱臭能が著しく低減する等の課題のうち、いずれかの課題を有しており改良すべき点が多い。

【0012】更に、昭62-135411号公報や昭63-147858号公報に、ハイドロキシアパタイトやリン酸三カルシウム等のリン酸カルシウム類にアルミニウムや鉄等の金属化合物が配合された消臭剤や活性無機材料が開示されている。しかし、このような消臭剤や無機活性材料では、金属元素とリン酸カルシウム類とは単に粉体として混合し、或いは粉体同士を焼結しているにすぎないので、金属元素とリン酸カルシウム類との原子レベルでの相互作用が弱く、また、分散性も低く、従って、金属元素による酸分解能に乏しく、消臭能力が充分ではない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、こうした従来の実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、アンモニア、トリメチルアミン、メチルメルカプタン等の匂い物質に対して優れた消臭効果を有し、長時間に渡り有効な消臭能を持続することができ、安全性が高く、取扱いが容易である脱臭剤、及びその製造方法を提供することにある。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、鉄元素、銅元素、亜鉛元素、ニッケル元素及びアルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素が、リン酸カルシウム系化合物からなる担体に担持されている脱臭剤（以下、本発明の脱臭剤と称する。）に係るものである。

【0015】本発明の脱臭剤によれば、鉄元素、銅元素、亜鉛元素、ニッケル元素及びアルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素が、リン酸カルシウム系化合物からなる担体に担持されているので、アンモニア、トリメチルアミン及びメチルメルカプタン等の匂い物質（悪臭物質）を効率よく吸着し、更に、これらの匂い物質（悪臭物質）を上記の金属元素の触媒効果により酸化除去することができる脱臭剤を提供することができる。

【0016】即ち、様々な匂い物質に対して優れた消臭（脱臭：以下、同様）効果を有し、長時間に渡り有効な消臭能を持続することができ、安全性が高く、取扱いが容易である脱臭剤を提供することができる。

【0017】従って、本発明の脱臭剤は、アンモニア、トリメチルアミン及びメチルメルカプタン等の匂い物質をリン酸カルシウム系化合物に吸着させ、このリン酸カルシウム系化合物に担持されている各種金属元素の酸化分解能を利用して、前記匂い物質を酸化分解する酸化分解触媒系脱臭剤である。

【0018】また、本発明は、鉄元素、銅元素、亜鉛元素、ニッケル元素及びアルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素が、リン酸カルシウム系化合物からなる担体に担持されている脱臭剤を製造するに際し、リン酸カルシウム系化合物のスラリーに、前記鉄元素、前記銅元素、前記亜鉛元素、前記ニッケル元素及び前記アルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を添加し、乾燥する、脱臭剤の製造方法（以下、本発明の製造方法と称する。）に係るものである。

【0019】本発明の製造方法によれば、リン酸カルシウム系化合物のスラリーに、鉄元素、銅元素、亜鉛元素、ニッケル元素及びアルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を添加し、乾燥しているので、リン酸カルシウム系化合物に前記各種の金属元素を担持させることができ、様々な匂い物質に対して優れた消臭効果を有し、長時間に渡り有効な消臭能を持続す

ることができ、安全性が高く、取扱いが容易である脱臭剤の製造方法を提供することができる。

#### 【0020】

【発明の実施の形態】本発明（以下、本発明の脱臭剤及び本発明の製造方法を総称して本発明と称することがある。）によれば、鉄元素、銅元素、亜鉛元素、ニッケル元素及びアルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素が、リン酸カルシウム系化合物からなる担体に担持されているが、この「担持」とは、金属元素等が担体に原子レベルでの相互作用により、結合又は含有されている状態を広く意味し、例えば、イオン交換及び／又は吸着によって担持されていることが好ましい。

【0021】本発明においては、鉄元素等、各種の金属元素が、ハイドロキシアパタイト等のリン酸カルシウム系化合物からなる担体に担持されているが、各種金属のイオンが例えばハイドロキシアパタイト（以下、HApと称することがある。）中のカルシウムイオン（ $\text{Ca}^{2+}$ ）とイオン交換又はHAp結晶に吸着等の相互作用によって担持される。

【0022】本発明において、鉄元素、銅元素、亜鉛元素、ニッケル元素及びアルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素が、リン酸カルシウム系化合物からなる担体に対して、上記各種金属の総量で、1～30重量%担持されていることが好ましい。

【0023】詳しくは後述するが、図1及び図2に示すように、上記各種の金属元素の担持量が1.0重量%未満の場合は、アンモニア、メチルメルカプタン等の匂い物質に対する触媒活性が不十分であり、また、30重量%を超えると、担持量が多い割には触媒活性が向上せず、リン酸カルシウム系化合物からなる担体への匂い物質の吸着が阻害されることもある。

【0024】また、上記各種の金属元素の担持量の下限は1重量%、上限は、実用性を考慮すると20重量%が更に好ましく、また、30重量%を超えると消臭能が阻害され脱臭剤としての性能が劣化することがある。

【0025】図3及び図4に示すように、例えば、アルミニウム（Al）はアンモニア（ $\text{NH}_3$ ）に対する消臭能（消臭効果）が優れており、鉄（Fe）や銅（Cu）はメチルメルカプタン（ $\text{CH}_3\text{SH}$ ）に対する消臭能（消臭効果）が優れているというように、金属元素の種類により匂い物質に対する消臭能が異なる場合が多い。

【0026】即ち、特に複数の匂い物質が存在している場合は、複数種の金属元素を、それぞれ一種につき、担体に対して1～30重量%担持させることが好ましい。また、1～20重量%担持させることが更に好ましい。

【0027】本発明においては、担体としてリン酸カルシウム系化合物を用いることができる。リン酸カルシウム系化合物としては、例えば、非晶質リン酸カルシウム（ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ：ACP）、アパタイ

ト ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2:\text{Ap}$ )、ハイドロキシアパタイト ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2:\text{HAp}$ )、フッ素アパタイト ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{FAp}$ )、塩化アパタイト ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{CAp}$ )、リン酸八カルシウム ( $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6\cdot 5\text{H}_2\text{O}:\text{OCP}$ )、リン酸三カルシウム ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{TCP}$ )、リン酸水素カルシウム ( $\text{CaHPO}_4:\text{DCP}$ 又は $\text{DCPA}$ 、モネタイト)、リン酸カルシウム二水和物 ( $\text{CaHPO}_4:\text{DCP2}$ 又は $\text{DCPD}$ 、ブルッシャイト)等、公知の化合物が挙げられる。

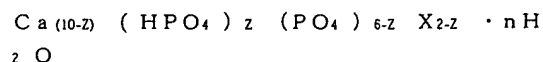
【0028】一般に、これらのリン酸カルシウム系化合物は、吸着作用を有している。特にハイドロキシアパタイト ( $\text{HAp}$ ) は表面積が大きく、その表面に陽イオンサイト ( $\text{Ca}^{2+}$  イオンサイト) と陰イオンサイト ( $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{OH}^-$ ) を有しており、表面活性及び吸着作用が高い。

【0029】本発明においては、リン酸カルシウム系化合物がアパタイト構造を有していることが好ましい。

【0030】代表的なアパタイト構造は、一般式  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{OH}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 等) で表され、通常、カルシウム元素とリン元素とのモル比がカルシウム元素/リン元素=1.5~1.67の範囲内である。また、一般にアパタイトとは、 $\text{X}$  ( $\text{X}=\text{OH}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 等) と  $\text{Ca}$  とを中心としたトンネル構造を有しており、このトンネルに沿ってイオンの移動やイオン交換が生じやすいといわれている。

【0031】本発明においては、リン酸カルシウム系化合物がハイドロキシアパタイト又はハロゲン化アパタイトであることが好ましい。この中でも、ハイドロキシアパタイトが特に好ましい。 $\text{HAp}$ とは、化学式  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$  で表され、化合物中のカルシウム元素とリン元素とのモル比が1.67 (カルシウム元素/リン元素=1.67) の基本組成を持つものであるが、担持させる金属元素の種類や担持量によって、カルシウム元素とリン元素との比 (カルシウム元素/リン元素) が変動することがあり、更に、結晶性も変動することがある。本発明においては、結晶性が変動していたり、アモルファスであるものも使用することができる。なお、上記  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$  において  $\text{OH}$  基の代わりに、フッ素や塩素等のハロゲン元素で置換したハロゲン化アパタイト (フッ素アパタイト:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ )、塩化アパタイト:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ ) 等を使用することもできる。

【0032】即ち、本発明においては、次の化学式で表される物質が好ましい担体である。



(但し、 $z=0\sim 1$ 、 $n=0\sim 1$ 、 $\text{X}=\text{OH}$  基又はハロゲン元素である。)

【0033】本発明においては、特に鉄元素、銅元素及

びアルミニウム元素の3種の元素をリン酸カルシウム系化合物からなる担体に担持させることもできる。

【0034】上述したように、例えば、アルミニウム ( $\text{Al}$ ) はアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) に対する消臭能 (消臭効果) が優れており、鉄 ( $\text{Fe}$ ) や銅 ( $\text{Cu}$ ) はメチルメルカプタン ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ) に対する消臭能 (消臭効果) が優れているというように、金属元素の種類により匂い物質に対する消臭能が異なる場合が多い。即ち、特に鉄元素、銅元素及びアルミニウム元素が担持されてい

れば、アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) 及びメチルメルカプタン ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ) 等に対する消臭能 (消臭効果) の優れた脱臭剤を得ることができる。また、このような構成の脱臭剤でも、上記金属元素を、それぞれ一種につき、担体に対して1~30重量%担持させ、総重量%は、1~30重量%の範囲内であることが好ましい。

【0035】また、本発明においては、鉄元素、銅元素、亜鉛元素、ニッケル元素及びアルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも四種の元素を担持させることもできる。

【0036】この場合、鉄元素、銅元素、亜鉛元素、ニッケル元素及びアルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも四種の元素のそれぞれを、リン酸カルシウム系化合物からなる担体に対して20重量%以下担持させることができる。

【0037】詳しくは後述するが、特に、鉄元素、銅元素及び亜鉛元素はそれぞれ6~12重量%、ニッケル元素及びアルミニウム元素はそれぞれ1~6重量%の範囲内で担持させることが更に好ましい。

【0038】また、上記の鉄元素、銅元素、亜鉛元素、ニッケル元素及びアルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも四種の元素が、リン酸カルシウム系化合物からなる担体に担持された脱臭剤に対し、更に、チタン元素、銀元素及びマンガン元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を担持させることもできる。

【0039】この場合、チタン元素、銀元素及びマンガン元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素のそれぞれを、リン酸カルシウム系化合物からなる担体に対して3重量%以下担持させることができる。

【0040】なお、鉄元素、銅元素、亜鉛元素、ニッケル元素及びアルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも四種の元素と、チタン元素、銀元素及びマンガン元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素とが、リン酸カルシウム系化合物からなる担体に対して担持される場合、これらの各種金属元素の総担持量は1~50重量%の範囲内であることが好ましい。

【0041】上記各種金属元素の総担持量が1.0重量%未満の場合は、酸化分解触媒としての触媒活性が不十分であり、また、総担持量が50重量%を超えると、担持量が多い割りに触媒活性が向上せず、更にリン酸カルシウム系化合物への匂い物質の吸着が阻害されることが

ある。

【0042】また、本発明においては、脱臭剤としての効果を高めるためにその形状を粉末粒子状とすることができ、更に、この粉末粒子の平均粒子径を $1\sim70\mu\text{m}$ の範囲内とすることができる。但し、本発明の脱臭剤の使用形態はこれに限定されるものではない。

【0043】平均粒子径が $1\sim70\mu\text{m}$ の範囲内の粉末粒子状にすると、脱臭剤の表面積を大きくしてアンモニア、トリメチルアミン、メチルメルカプタン等の匂い物質の吸着量を増やし、更に、これらの匂い物質の分解量を多くすることができるので好ましい。平均粒子径は小さい方が、脱臭剤の表面積が大きくなって好ましいが、小さすぎると凝集等が起こり、消臭能が劣化することがある。

【0044】本発明の脱臭剤の使用の形態としては、上述した構成の混合粉末状のままでもよいが、この混合粉末をスラリー状の塗料にして使用に供することもできる。この時に使用する結合剤（バインダー）としては、水酸化アルミニウム、ガラス粉末、水ガラス、コロイダルシリカ等を用いることができる。

【0045】また、上記の混合粉末は平均粒子径が小さいので、上記スラリー等に分散させる場合は、分散媒を使用することが望ましい。この分散媒は、上記塗料を塗布後、乾燥又は焼き付けにより塗膜を形成する過程で蒸発する物質、例えば、水、アルコール等の有機溶媒を用いることができる。また、塗料中の混合粉末が凝集するような場合は、分散安定化のための添加剤を適宜加えることもできる。

【0046】なお、本発明の脱臭剤を塗料として用いる際の基材として、金属、セラミックス、ガラス等、種々の材料を使用することができる。

【0047】更に、本発明の脱臭剤を塗料とし、この塗料を用いる対象としては、例えば、冷蔵庫、調理器等の内壁や、空調機、暖房機等の空気流路や発熱体表面、発熱体近傍の壁面、更には室内壁等がある。また、ハニカム状の基材上に形成したり、ハニカム状に形成するなどして、匂い物質（悪臭ガス）を含む雰囲気（特に空気）が流れる場所に設置して使用することもできる。

【0048】また、上述のように本発明の脱臭剤を塗料中に混合する以外にも、適当な基材の原料に予め混合させることで、消臭作用を有するフィルム、シート、家具部材、建材等に消臭能を付与することができる。ここで用いられる基材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン等の合成樹脂が挙げられ、動植物繊維又は無機質繊維（紙、布、不織布、皮革等）、更には建材等に用いる各種天然木材やプラスチック等の成形物も挙げられる。

【0049】このように、本発明の脱臭剤を含有する成形物を、家畜、ペット類の小屋の内部、床、等に設置してもよいし、猫砂、トイレシート等のように使用しても

構わない。これにより、家畜、ペット類による悪臭及び悪臭源物質からの不快臭を効率よく除去及び低減することができる。

【0050】本発明の製造方法においては、リン酸カルシウム系化合物のスラリーに、鉄化合物、銅化合物、亜鉛化合物、ニッケル化合物及びアルミニウム化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種の金属化合物を溶解又は懸濁し、十分な攪拌後に乾燥して、脱臭剤として成形することができる。更に、乾燥後に焼結（焼成）してもよい。加えて、上述したように、乾燥又は焼結後に適当な粗さの篩で粉碎し粉末粒子状にすることもできる。また、上記の各種金属化合物は、硝酸塩等の金属塩であってもよい。

【0051】また、リン酸カルシウム系化合物からなる担体に、上記各種の金属元素を担持させる方法は、特に限定されない。例えば、ハイドロキシアパタイト等のリン酸カルシウム系化合物からなる担体をスラリーとし、このスラリーと各種金属元素を含有する化合物を公知の方法により混合処理する上述の方法の他、リン酸カルシウム系化合物の調製時或いは調製後に、各種金属元素を含有する化合物を公知の方法により混合処理することによっても、金属元素をハイドロキシアパタイト等のリン酸カルシウム系化合物に担持させることができる。

【0052】本発明において、担体として使用されるリン酸カルシウム系化合物の製造方法は、特に限定されるものではなく、乾式固相反応法、湿式沈殿反応法、湿式加水分解法、水熱加水分解法等、公知の合成方法で合成することができる。また、リン酸カルシウム系化合物の作製時に、カルシウム元素とリン元素とのモル比を適宜変動させることもできる。

【0053】

【実施例】以下、本発明を具体的な実施例について説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0054】実施例1～49

まず、リン酸カルシウム系化合物に鉄元素、銅元素、亜鉛元素、ニッケル元素及びアルミニウム元素からなる群より選ばれた元素が一種類～三種類である場合の実施例、及び、下記に示す比較例について説明する。

【0055】ハイドロキシアパタイトの合成法として、従来から使用されている液相法により合成されたハイドロキシアパタイト（カルシウム元素とリン元素とのモル比：カルシウム元素／リン元素＝ $1.67$ ） $135\text{g}$ を蒸留水に懸濁してスラリー状にした。また、下記の表1に記載する種類及び担持量の金属元素を金属塩の形態で所定量秤量して蒸留水 $500\text{mL}$ に溶解した。

【0056】上記スラリーと金属塩水溶液とを加え、24時間、室温にて攪拌した後、沈殿物を蒸留水にて十分に洗浄し、この沈殿物を $120^\circ\text{C}$ にて48時間乾燥した。乾燥後、 $200\mu\text{m}$ の篩で破砕して脱臭剤とし

た。

【0057】但し、上記金属塩は、鉄塩として $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、銅塩として $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、亜鉛塩として $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、ニッケル塩として $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、アルミニウム塩として $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の各硝酸塩を使用した。また、下記の表1中の $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Al}$ はスラリー状の担体に混合した硝酸塩水溶液の金属イオンを示し、表中の値はハイドロキシアパタイト (HAp) 担体に対する各金属イオン又は元素の担持量 (重量%) を表す。

#### 【0058】比較例1

活性炭のみからなる脱臭剤である。

#### 【0059】比較例2

金属を担持せず、ハイドロキシアパタイト (HAp) のみからなる脱臭剤である。

#### 【0060】比較例3

金属を担持せず、リン酸三カルシウム (TCP) のみからなる脱臭剤である。

#### 【0061】比較例4

金属を担持せず、リン酸水素カルシウム (ブルッシュアイト: Brushite) のみからなる脱臭剤である。

#### 【0062】比較例5

ハイドロキシアパタイトに鉄酸化物 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) が配合されている脱臭剤である。但し、粉末状のハイドロキシアパタイトと粉末状の鉄酸化物とを混合し、これを焼結したものであり、本実施例のように、ハイドロキシアパタイトに金属が担持されているものではない。また、表中の値はハイドロキシアパタイトに対する鉄元素の配合量 (重量%) を表す。

#### 【0063】比較例6

ハイドロキシアパタイトに硝酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) が配合されている脱臭剤である。但し、粉末状のハイドロキシアパタイトと粉末状の硝酸アルミニウ

$$\text{消臭量 (mg/g)} = \left\{ \left\{ (\text{総添加濃度 (ppm)} - \text{残臭濃度 (ppm)}) / 10^6 \right\} \times (1/22.4) \times 17 \times 10^3 \text{ (mg)} \right\} / \text{サンプル重量 (g)}$$

・・・式 (1)

#### 【0070】2. メチルメルカプタン消臭試験

0.1 重量%濃度のメチルメルカプタン標準液を使用してメチルメルカプタン消臭試験に使用した。

【0071】上述のようにして作製した実施例1～49及び比較例1～6の脱臭剤を0.1 gずつ秤量し、それぞれ1 L容量のテドラーパックに入れてから空気を送り込んだ。次に、メチルメルカプタン気体を脱臭剤の入ったテドラーパックに注入し、所定温度で30分間保持した後、ガス検知管により、残存濃度を測定した。

【0072】再び、メチルメルカプタン気体をテドラー

$$\text{消臭量 (mg/g)} = \left\{ \left\{ (\text{総添加濃度 (ppm)} - \text{残臭濃度 (ppm)}) / 10^6 \right\} \times (1/22.4) \times 48 \times 10^3 \text{ (mg)} \right\} / \text{サンプル重量 (g)}$$

・・・式 (2)

ムとを混合したものであり、本実施例のように、ハイドロキシアパタイトに金属が担持されているものではない。また、表中の値はハイドロキシアパタイトに対するアルミニウム元素の配合量 (重量%) を表す。

#### 【0064】消臭効果試験

実施例1～49及び比較例1～6の脱臭剤について、下記に示す試験方法により、アンモニア ( $\text{NH}_3$ )、メチルメルカプタン ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ) の両匂い物質 (悪臭物質) に対する消臭量を測定した。この結果を下記の表1に示す。

#### 【0065】1. アンモニア消臭試験

29重量%濃度のアンモニア水30 mLを100 mL容量のバイアルビンに注入してアルミシールで密閉し、容器内に発生したアンモニア気体を注射器で採取して、アンモニア消臭試験に使用した。

【0066】実施例1～49及び比較例1～6の脱臭剤を0.5 gずつ秤量し、それぞれ1 L容量のテドラーパックに入れてから空気を送り込んだ。次に、アンモニア気体を脱臭剤の入ったテドラーパックに注入し、所定温度で30分間保持した後、ガス検知管 (ガステック社製のアンモニア検知管; ガステック社製のメチルメルカプタン検知管: 以下、同様) により、残存濃度を測定した。

【0067】再び、アンモニア気体をテドラーパックに同量注入して、所定温度で30分間保持した後、残存濃度を測定した。この操作を10回まで繰り返し行い、その時の残臭濃度 (残存濃度) より消臭量を算出した。

【0068】温度条件は、室温 (約23℃) と60℃との2つの条件下で行った。なお、1回当たりのアンモニア気体の添加濃度は、2000 ppmである。サンプル1 g当たりのアンモニア消臭量 (mg) は下記の式 (1) に従って計算した。

#### 【0069】

バックに同量注入して、所定温度で15分間保持した後、残存濃度を測定した。この操作を5回まで繰り返し行い、その時の残臭濃度 (残存濃度) より消臭量を算出した。

【0073】温度条件は、室温 (約23℃) と60℃との2つの条件下で行った。なお、1回当たりのメチルメルカプタン気体の添加濃度は、130 ppmで行った。また、サンプル1 g当たりのメチルメルカプタン消臭量 (mg) は下記の式 (2) に従って計算した。

#### 【0074】



【0075】上述の触媒組成と消臭試験の結果について、下記の表1及び図1～図6に示す。

【0076】但し、図5及び図6中の実施例とは実施例41であり、比較例とは比較例1である。図5は、アンモニアに対する消臭効果を測定したものであり、30分おきにアンモニア気体を1回当たり2000ppmずつ加えていった時の残臭濃度の変化を示し、図6は、メチ

ルメルカプタンに対する消臭効果を測定したものであり、15分おきにメチルメルカプタン気体を1回当たり130ppmずつ加えていった時の残臭濃度の変化を示すものである。残臭濃度は小さい方が消臭能力が高いといえる。

【0077】

表1A (触媒組成と消臭結果)

実施例	触媒組成 (HAp+金属元素)					消臭効果 (吸着量) (mg/g)			
	添加金属量 (重量%)					N系悪臭ガス: NH <sub>3</sub>		S系悪臭ガス: CH <sub>3</sub> SH	
	Fe	Cu	Zn	Ni	Al	室温	60℃	室温	60℃
1	1	—	—	—	—	2.45	3.63	0.22	0.33
2	—	1	—	—	—	1.52	2.16	0.25	0.4
3	—	—	1	—	—	1.63	2.53	0.23	0.37
4	—	—	—	1	—	1.48	2.09	0.19	0.29
5	—	—	—	—	1	2.45	3.89	0.15	0.22
6	3	—	—	—	—	4.9	7.15	0.33	0.53
7	—	3	—	—	—	2.89	4.34	0.4	0.61
8	—	—	3	—	—	3.42	5.1	0.39	0.6
9	—	—	—	3	—	2.81	3.91	0.3	0.45
10	—	—	—	—	3	5.02	7.63	0.26	0.38
11	10	—	—	—	—	6.12	9.06	0.66	0.92
12	—	10	—	—	—	5.43	8.31	0.63	0.89
13	—	—	10	—	—	4.8	6.67	0.54	0.86
14	—	—	—	10	—	4.55	6.6	0.47	0.69
15	—	—	—	—	10	15.85	23.62	0.28	0.42
16	30	—	—	—	—	7.34	10.87	0.82	1.19
17	—	30	—	—	—	7.06	9.56	0.82	1.07
18	—	—	30	—	—	6.01	10.8	0.7	1.11

【0078】

表1B (触媒組成と消臭結果)

実施例	触媒組成 (HAp+金属元素)					消臭効果 (吸着量) (mg/g)			
	添加金属量 (重量%)					N系悪臭ガス: NH <sub>3</sub>		S系悪臭ガス: CH <sub>3</sub> SH	
	Fe	Cu	Zn	Ni	Al	室温	60℃	室温	60℃
19	—	—	—	30	—	5.9	8.67	0.54	0.86
20	—	—	—	—	30	19.02	28.34	0.33	0.55
21	0.5	0.5	—	—	—	2.85	4.13	0.29	0.38
22	1	1	—	—	—	3.42	5.06	0.35	0.53
23	1	—	1	—	—	3.21	4.88	0.33	0.49

15						16			
24	1	—	—	1	—	3.05	4.55	0.29	0.33
25	1.5	—	—	—	0.5	4.93	7.48	0.21	0.31
26	3	3	—	—	—	6.53	9.4	0.7	1.05
27	3	—	3	—	—	5.01	7.41	0.51	0.78
28	3	—	—	3	—	3.85	5.74	0.35	0.52
29	3	—	—	—	3	7.52	11.28	0.58	0.85
30	—	1	2	—	—	2.95	4.41	0.32	0.47
31	—	1	—	2	—	3.05	4.61	0.31	0.48
32	—	2	—	—	1	4.82	7.05	0.25	0.37
33	1	—	—	—	9	8.85	13.27	0.22	0.29
34	5	—	—	—	5	7.29	11.8	0.57	0.79
35	9	—	—	—	1	4.43	6.65	0.7	0.91
36	0.2	0.4	0.4	—	—	2.91	4.36	0.3	0.41

【0079】

表1C (触媒組成と消臭結果)

実施例	触媒組成 (HAp + 金属元素)					消臭効果 (吸着量) (mg/g)			
	添加金属量 (重量%)					N系悪臭ガス: NH <sub>3</sub>		S系悪臭ガス: CH <sub>3</sub> SH	
	Fe	Cu	Zn	Ni	Al	室 温	60℃	室 温	60℃
37	1	1	1	—	—	5.23	7.33	0.53	0.79
38	—	1	1	1	—	5.51	8.82	0.61	0.92
39	—	—	1	1.5	0.5	6.35	8.89	0.74	1.04
40	2	3	4	—	—	7.32	10.76	0.8	1.28
41	6	6	—	—	6	9.25	13.87	0.91	1.18
42	10	10	10	—	—	8.79	13.11	0.96	1.34
43	12	12	—	—	12	17.45	23.78	4.71	6.12
44	8	8	—	—	8	11.38	15.93	2.53	3.39
45	20	—	—	—	—	6.88	9.63	0.75	1.05
46	—	20	—	—	—	6.09	8.83	0.75	1.15
47	—	—	20	—	—	5.74	8.24	0.7	1.01
48	—	—	—	20	—	5.45	7.66	0.54	0.91
49	—	—	—	—	20	17.75	24.85	0.35	0.56

【0080】

表1D (触媒組成と消臭結果)

比較例	触媒組成 (HAp + 金属元素)					消臭効果 (吸着量) (mg/g)			
	添加金属量 (重量%)					N系悪臭ガス: NH <sub>3</sub>		S系悪臭ガス: CH <sub>3</sub> SH	
	Fe	Cu	Zn	Ni	Al	室 温	60℃	室 温	60℃
1	—	—	—	—	—	1.06	0.61	0.161	0.06
2	—	—	—	—	—	1.06	0.85	0.118	0.096

17

3	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—
5	10	—	—	—	—
6	—	—	—	—	10

18

<0.61	<0.3	0.096	0.085
<0.30	<0.3	0.118	0.095
2.04	2.88	0.22	0.28
5.01	7.13	0.172	0.22

【0081】<結果>表1より、本実施例の脱臭剤は、アンモニア、メチルメルカプタンのいずれの匂い物質に対しても優れた消臭効果が得られ、温度が上昇すると共に消臭性能も向上することがわかる。

【0082】また、本実施例の脱臭剤の消臭効果はこれらの匂い物質の少なくとも一種以上について、活性炭（比較例1）に対して同等以上であることがわかる。

【0083】また、図3及び図4（実施例1～20及び45～49、比較例2）から分かるように、例えば、アルミニウム（A1）はアンモニア（NH<sub>3</sub>）に対する消臭能（消臭効果）が優れており、鉄（Fe）や銅（Cu）はメチルメルカプタン（CH<sub>3</sub>SH）に対する消臭能（消臭効果）が優れているというように、金属元素又はイオンの種類により匂い物質に対する消臭能が異なる場合が多いことがわかる。

【0084】即ち、特に複数の匂い物質が存在している場合は、複数種の金属元素を担持させることが好ましいことがわかる。更に、担持金属成分一種につき、担持量が増えるに従って匂い物質の吸着量が増加しているが、ある一定量からはそれほど吸着量が増加せず、担持量が少なすぎると吸着量が少ないので、それぞれ一種につき、担体に対して1～30重量%担持させることが好ましく、また、1～20重量%担持させることが更に好ましいことがわかる。

【0085】また、図1及び図2からわかるように、担持金属成分が一種ではアンモニアとメチルメルカプタンとのうちどちらか一方の匂い物質に対し消臭量が少なくなる場合が多いが、担持金属成分が二種以上の例（実施例21～44）は、二種以上加えることによりアンモニアとメチルメルカプタンとの両方の匂い物質に対して消臭力が向上していることがわかる。

【0086】特に鉄、銅及びアルミニウムの三種の金属元素を担持する脱臭剤（実施例41、43、44）は、アンモニア、メチルメルカプタンの両方の匂い物質に対して優れた消臭効果がみられる。

【0087】また、実施例36、37及び42や実施例41、43及び44等から、担持金属成分が複数種であるときも、担持金属成分が一種の場合と同様に、総担持量が増えるに従い匂い物質の吸着量（即ち、消臭能）が増加していることがわかる。但し、実施例44は総担持量が36重量%と多少多めであるので、若干の消臭能の低下がみられている。

【0088】従って、図1及び図2に示すように、上記各種の金属元素の総担持量が1.0重量%未満の場合

は、アンモニアやメチルメルカプタン等の匂い物質に対

する触媒活性が不十分であり、また、総担持量が30重量%を超えると、担持量が多い割には触媒活性が向上せず、リン酸カルシウム化合物からなる担体への匂い物質の吸着が阻害されていることがわかる。

【0089】即ち、鉄元素、銅元素、亜鉛元素、ニッケル元素及びアルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素が、リン酸カルシウム系化合物からなる担体に対して、上記各種金属の総量で、1～30重量%担持されていることが好ましいことがわかる。

【0090】また、上記各種の金属元素の担持量の下限は1重量%、上限は、実用性を考慮すると20重量%が更に好ましく、また、30重量%を超えると消臭能が阻害され脱臭剤としての性能が劣化することがある。

【0091】また、比較例1～4のように、匂い物質の物理的吸着のみでは、活性炭（比較例1）及びリン酸カルシウム系化合物（比較例2～4）において、温度が上がると共に一度吸着した匂い物質を除放しているために、匂い物質が吸着されにくくなっている。

【0092】更に、図5及び図6に示すように、比較例（ここでは比較例1）は、吸着された匂い物質の量が飽和するために、回を重ねるごとに消臭能が著しく減少している。これに比べて、本実施例の脱臭剤（図5及び図6では実施例41の脱臭剤について示す。）では、比較例に比べてかなり多くの匂い物質を消臭しているので、本実施例の脱臭剤は繰り返し使用によっても匂い物質を除放することなく継続して充分に吸着していることがわかる。そして、本実施例では、吸着金属の触媒作用によって効率よく匂い物質の分解（酸化分解）が生じているものと思われる。

【0093】また、比較例5及び6は、本実施例の如く、ハイドロキシアパタイトに金属が担持されているものではなく、金属元素とリン酸カルシウム類とは単に粉体として混合し、或いは粉体同士を焼結しているに過ぎないので、金属元素とリン酸カルシウム類との原子レベルでの相互作用が弱く、また分散性も低く、従って、金属元素による酸化分解能に乏しく、消臭能力が充分でないことがわかる。

#### 【0094】実施例50～64

次に、リン酸カルシウム系化合物に鉄元素、銅元素、亜鉛元素、ニッケル元素及びアルミニウム元素からなる群より選ばれた元素の四種類～五種類が担持されている脱臭剤の場合、及び、チタン元素、銀元素及びマンガン元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素が更に前記脱臭剤に担持されている場合の実施例、及び比較例について説明する。

【0095】ハイドロキシアパタイトの合成法として、従来から使用されている液相法により合成されたハイドロキシアパタイト（カルシウム元素とリン元素とのモル比：カルシウム元素／リン元素＝1.67）135gを蒸留水に懸濁してスラリー状にした。また、下記の表1に記載する種類及び量の金属元素を金属塩の形態で所定量秤量して蒸留水500mLに溶解した。

【0096】このスラリーと金属塩水溶液とを加え、pHを一定に保ちながら、24時間、室温にて攪拌した後、沈殿物を蒸留水にて十分に洗浄し、この沈殿物を120℃にて48時間乾燥した。乾燥後、200メッシュの篩で破碎して脱臭剤とした。但し、pHはリン酸及び水酸化ナトリウムにより調整し、実施例50はpH＝

4.0、実施例51～64はpH＝6.0で調整した。

【0097】また、上記金属塩は、鉄塩として $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、銅塩として $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、亜鉛塩として $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、ニッケル塩として $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、アルミニウム塩として $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の各硝酸塩を使用した。

【0098】表2中のFe、Cu、Zn、Ni、Alはスラリー状の担体に混合した硝酸塩水溶液の金属イオンを示し、使用した金属塩の量(g)と、ハイドロキシアパタイト(HAp)担体に対する各金属イオン又は金属元素の担持量(括弧内の値：重量%)を表す。

【0099】

表2A（金属塩の混合量）

実施例	Fe	Cu	Zn	Ni	Al	Ti	Mn	Ag
50	117.0g (12%)	61.0g (12%)	73.0g (12%)	20.0g (3%)	113.0g (6%)	—	—	—
51	117.0g (12%)	61.0g (12%)	73.0g (12%)	20.0g (3%)	113.0g (6%)	—	—	—
52	97.5g (10%)	50.8g (10%)	60.8g (10%)	20.0g (3%)	113.0g (6%)	—	—	—
53	97.5g (10%)	50.8g (10%)	60.8g (10%)	20.0g (3%)	56.5g (3%)	—	—	—
54	97.5g (10%)	50.8g (10%)	60.8g (10%)	6.7g (1%)	18.8g (1%)	—	—	—
55	78.0g (8%)	40.7g (8%)	48.7g (8%)	6.7g (1%)	18.8g (1%)	—	—	—
56	0.0g (0%)	101.7g (20%)	121.7g (20%)	20.0g (3%)	113.0g (6%)	—	—	—
57	0.0g (0%)	61.0g (12%)	73.0g (12%)	20.0g (3%)	113.0g (6%)	—	—	—

【0100】

表2B（金属塩の混合量）

実施例	Fe	Cu	Zn	Ni	Al	Ti	Mn	Ag
58	117.0g (12%)	0.0g (0%)	73.0g (12%)	20.0g (3%)	113.0g (6%)	—	—	—
59	117.0g	61.0g	0.0g	20.0g	113.0g	—	—	—

	(12%)	(12%)	(0%)	(3%)	(6%)			
60	117.0g (12%)	61.0g (12%)	73.0g (12%)	0.0g (0%)	113.0g (6%)	—	—	—
61	117.0g (12%)	61.0g (12%)	73.0g (12%)	20.0g (3%)	0.0g (0%)	—	—	—
62	78.0g (8%)	40.7g (8%)	48.7g (8%)	6.7g (1%)	56.5g (3%)	46.6g (3%)	—	—
63	78.0g (8%)	40.7g (8%)	48.7g (8%)	6.7g (1%)	56.5g (3%)	—	18.9g (3%)	—
64	78.0g (8%)	40.7g (8%)	48.7g (8%)	6.7g (1%)	56.5g (3%)	—	—	6.4g (3%)

### 【0101】消臭効果試験

実施例50～64及び比較例7（活性炭：比表面積1107m<sup>2</sup>/g）の脱臭剤について、下記に示す試験方法により、アンモニア（NH<sub>3</sub>）、トリメチルアミン（（CH<sub>3</sub>）<sub>3</sub>N）、メチルメルカプタン（CH<sub>3</sub>SH）の悪臭物質（匂い物質）に対する消臭量を測定した。また、この試験（反復試験）の条件を下記の表3に示す。

#### 【0102】1. アンモニア消臭試験

29重量%濃度のアンモニア水30mLを100mL容量のバイアルビンに注入してアルミシールで密閉し、容器内に発生したアンモニア気体を注射器で採取して、アンモニア消臭試験に使用した。

【0103】実施例50～64及び比較例7の脱臭剤を0.5gずつ秤量し、それぞれ1L容量のテドラーバックに入れてから空気を送り込んだ。次に、アンモニア気体を脱臭剤の入ったテドラーバックに注入し、所定温度で30分間保持した後、ガス検知管により、残存濃度を測定した。

【0104】この操作を上記ガス検知管の測定限界に至るまで繰り返し行いた。即ち、ガス検知管の測定限界に至る直前までのアンモニア気体の封入回数を測定時間に換算して脱臭剤の消臭持続時間を測定した。但し、試験は0℃、23℃、40℃の温度下で行った。なお1回当たりのアンモニア気体の添加濃度は、2000ppmである。

#### 【0105】2. トリメチルアミン消臭試験

30重量%濃度のトリメチルアミン溶液30mLを100mL容量のバイアルビンに注入してアルミシールで密閉し、容器内に発生したトリメチルアミン気体を注射器で採取して、トリメチルアミン消臭試験に使用した。

【0106】実施例50～64及び比較例7の脱臭剤を0.5gずつ秤量し、それぞれ1L容量のテドラーバ

ックに入れてから空気を送り込んだ。次に、トリメチルアミン気体を脱臭剤の入ったテドラーバックに注入し、所定温度で30分間保持した後、ガス検知管により、残存濃度を測定した。

【0107】再び、トリメチルアミン気体をテドラーバックに同量注入して、所定温度で30分間保持した後、残存濃度を測定した。この操作を上記ガス検知管の測定限界に至るまで繰り返し行った。即ち、ガス検知管の測定限界に至る直前までのトリメチルアミン気体の封入回数を測定時間に換算して脱臭剤の消臭持続時間を測定した。但し、試験は0℃、23℃、40℃の温度下で行った。なお1回当たりのトリメチルアミン気体の添加濃度は、1000ppmである。

#### 【0108】3. メチルメルカプタン消臭試験

0.1重量%濃度のメチルメルカプタン標準液を使用してメチルメルカプタン消臭試験に使用した。

【0109】実施例50～64及び比較例7の脱臭剤を0.1gずつ秤量し、それぞれ1L容量のテドラーバックに入れてから空気を送り込んだ。次に、メチルメルカプタン気体を脱臭剤の入ったテドラーバックに注入し、所定温度で30分間保持した後、ガス検知管により、残存濃度を測定した。

【0110】再び、メチルメルカプタン気体をテドラーバックに同量注入して、所定温度で15分間保持した後、残存濃度を測定した。この操作を上記ガス検知管の測定限界に至るまで繰り返し行いた。即ち、ガス検知管の測定限界に至る直前までのメチルメルカプタン気体の封入回数を測定時間に換算して脱臭剤の消臭持続時間を測定した。但し、試験は0℃、23℃、40℃の温度下で行った。なお1回当たりのメチルメルカプタン気体の添加濃度は、130ppmである。

【0111】以上の測定条件における結果（消臭効果持続回数）を下記の表4に示す。

【0112】

表3 (反復試験測定条件)

	初期添加濃度	間隔時間	サンプル量
アンモニア	2,000ppm	30min	0.5g
トリメチルアミン	1,000ppm	30min	0.5g
メチルメルカプタン	130ppm	15min	0.1g

【0113】

10

表4A (消臭効果持続回数: ( ) 内は最終残留濃度(ppm))

	温度	アンモニア	トリメチルアミン	メチルメルカプタン
実施例50	0℃	6回(500)	2回(42)	3回(20)
	23℃	8回(500)	2回(42)	4回(5)
	40℃	10回(400)	3回(35)	6回(50)
実施例51	0℃	4回(400)	1回(14)	2回(50)
	23℃	5回(300)	1回(14)	3回(40)
	40℃	8回(500)	2回(63)	4回(50)
実施例52	0℃	4回(500)	1回(63)	2回(60)
	23℃	4回(200)	1回(14)	3回(10)
	40℃	6回(600)	2回(70)	3回(60)
実施例53	0℃	3回(500)	1回(63)	3回(50)
	23℃	4回(300)	1回(63)	4回(60)
	40℃	5回(600)	2回(70)	5回(50)
実施例54	0℃	3回(500)	1回(70)	3回(100)
	23℃	3回(300)	1回(63)	3回(80)
	40℃	4回(400)	1回(14)	4回(50)
実施例55	0℃	2回(700)	1回(62)	2回(70)
	23℃	3回(400)	1回(35)	3回(50)
	40℃	4回(300)	1回(14)	3回(40)

【0114】

表4B (消臭効果持続回数: ( ) 内は最終残留濃度(ppm))

	温度	アンモニア	トリメチルアミン	メチルメルカプタン
実施例56	0℃	2回(700)	1回(70)	1回(70)
	23℃	3回(500)	1回(56)	1回(50)
	40℃	4回(600)	1回(42)	1回(40)
実施例57	0℃	2回(650)	1回(56)	1回(70)
	23℃	3回(450)	1回(56)	1回(40)
	40℃	4回(500)	1回(42)	1回(40)

実施例58	0℃	3回(450)	1回(56)	1回(70)
	23℃	4回(600)	1回(42)	1回(50)
	40℃	5回(800)	1回(35)	1回(40)
実施例59	0℃	3回(500)	1回(56)	1回(70)
	23℃	4回(500)	1回(42)	1回(50)
	40℃	5回(400)	1回(35)	1回(30)
実施例60	0℃	4回(600)	1回(14)	2回(70)
	23℃	5回(500)	2回(56)	2回(50)
	40℃	7回(400)	2回(35)	2回(30)
実施例61	0℃	2回(500)	1回(56)	1回(70)
	23℃	3回(500)	2回(42)	2回(50)
	40℃	4回(400)	2回(35)	2回(30)

## 【0115】

表4C(消臭効果持続回数:( )内は最終残留濃度(ppm))

	温度	アンモニア	トリメチルアミン	メチルメルカプタン
実施例62	0℃	2回(500)	1回(63)	2回(70)
	23℃	3回(450)	1回(56)	3回(40)
	40℃	4回(500)	1回(42)	4回(40)
実施例63	0℃	3回(500)	1回(63)	2回(70)
	23℃	3回(350)	1回(56)	3回(50)
	40℃	5回(800)	2回(70)	4回(40)
実施例64	0℃	3回(500)	1回(63)	2回(50)
	23℃	3回(350)	1回(35)	3回(50)
	40℃	4回(400)	2回(70)	4回(40)
比較例7	0℃	1回(500)	2回(63)	1回(30)
	23℃	1回(450)	2回(35)	1回(50)
	40℃	0回(>1000)	2回(70)	0回(>140)

【0116】<結果>以上の結果から、本実施例の脱臭剤は、いずれもアンモニア、トリメチルアミン、メチルメルカプタンに対して有効な消臭効果が得られ、温度が上昇すると共に消臭性能も向上する傾向があることがわかった。

【0117】また、本実施例の脱臭剤による消臭効果は、上記匂い物質の少なくとも一種について、活性炭と同等以上であることがわかった。特に実施例50の脱臭剤は0～40℃の温度範囲内で上記匂い物質のいずれに対しても消臭効果が比較例7に比べて長時間(多数回)作用していることがわかる。

【0118】また、本実施例の脱臭剤を作製する際のp

Hは、実施例50と実施例51とを比べると、実施例50の方がやや優れており、pHは低い方が好ましいことがわかる。

【0119】また、実施例56～61より、各種担持金属の種類によって、アンモニア、トリメチルアミン、メチルメルカプタン等に対する消臭効果が異なることもわかる。

【0120】また、実施例62～64より、鉄元素、銅元素、亜鉛元素、ニッケル元素及びアルミニウム元素をすべて担持し、チタン元素、銀元素及びマンガン元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素が更に担持されていると、これらが担持されていない場合(例え

ば、実施例55)に比べて、各種匂い物質について同等以上の消臭効果があることがわかる。

【0121】更に、鉄元素、銅元素、亜鉛元素、ニッケル元素、アルミニウム元素をすべて担持し、鉄元素、銅元素及び亜鉛元素はそれぞれ6～12重量%、ニッケル元素及びアルミニウム元素はそれぞれ1～6重量%の範囲内で担持させることが好ましいことがわかる。

【0122】以上、本発明を実施例について説明したが、本実施例は本発明の技術的思想に基づいて更に変形が可能である。

【0123】例えば、担体として、ハイドロキシアパタイトの他、フッ化アパタイト、塩化アパタイト等のハロゲン化アパタイトも使用することができる。

【0124】また、本発明の脱臭剤として、リン酸カルシウム系化合物、各種金属成分以外にも、他の公知の添加物を含有させることもできる。

【0125】また、アンモニア、トリメチルアミン、メチルメルカプタン等の匂い物質の種類が特定されている環境で本発明の脱臭剤を使用する場合、例えば、アンモニアが多量に発生している場合、脱臭剤中のアルミニウム元素の担持量を増やせば、特にアンモニアを効率的に消臭することができるというように、環境に応じて適宜、担持金属量及び種類を選択できる。

【0126】

【発明の作用効果】本発明の脱臭剤は、鉄元素、銅元素、亜鉛元素、ニッケル元素及びアルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素が、リン酸カルシウム系化合物からなる担体に担持されているので、

アンモニア、トリメチルアミン、メチルメルカプタン等の悪臭物質(匂い物質)を効率よく吸着することができる。これは、更に、これらの悪臭物質(匂い物質)を触媒効果により効率よく酸化除去できることになる。

【0127】また、本発明の製造方法によれば、リン酸カルシウム系化合物のスラリーに、鉄元素、銅元素、亜鉛元素、ニッケル元素及びアルミニウム元素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を添加し、乾燥しているの、特に、リン酸カルシウム系化合物に前記各元素をイオン交換及び/又は吸着等により充分に担持させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】金属の総担持量によるアンモニアの吸着量の変化を示し、本発明の脱臭剤のアンモニアに対する消臭効果を示すグラフである。

【図2】金属の総担持量によるメチルメルカプタンの吸着量の変化を示し、本発明の脱臭剤のメチルメルカプタンに対する消臭効果を示すグラフである。

【図3】一種類の金属の担持量によるアンモニアの吸着量の変化を示し、本発明の脱臭剤のアンモニアに対する消臭効果を示すグラフである。

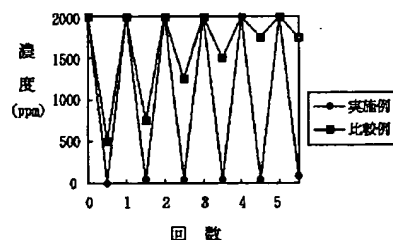
【図4】一種類の金属の担持量によるメチルメルカプタンの吸着量の変化を示し、本発明の脱臭剤のメチルメルカプタンに対する消臭効果を示すグラフである。

【図5】本実施例と比較例とのアンモニアに対する消臭効果の持続性を示すグラフである。

【図6】同、メチルメルカプタンに対する消臭効果の持続性を示すグラフである。

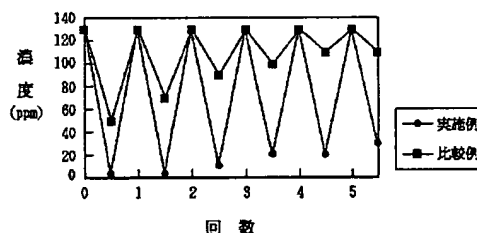
【図5】

アンモニア持続性試験



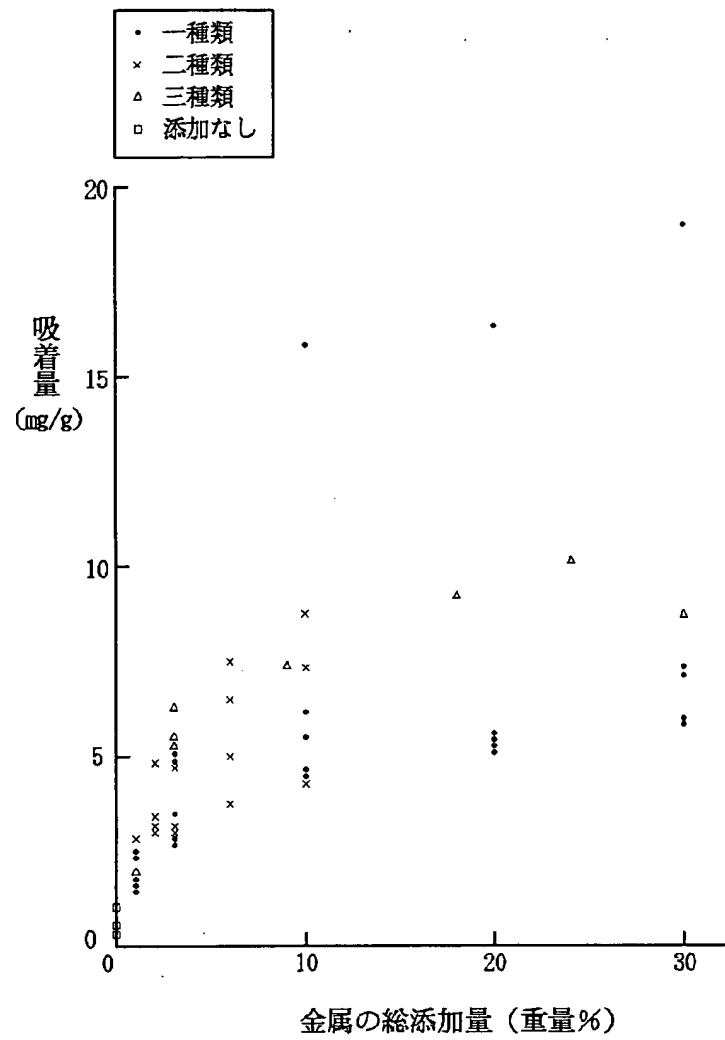
【図6】

メチルメルカプタン持続性試験

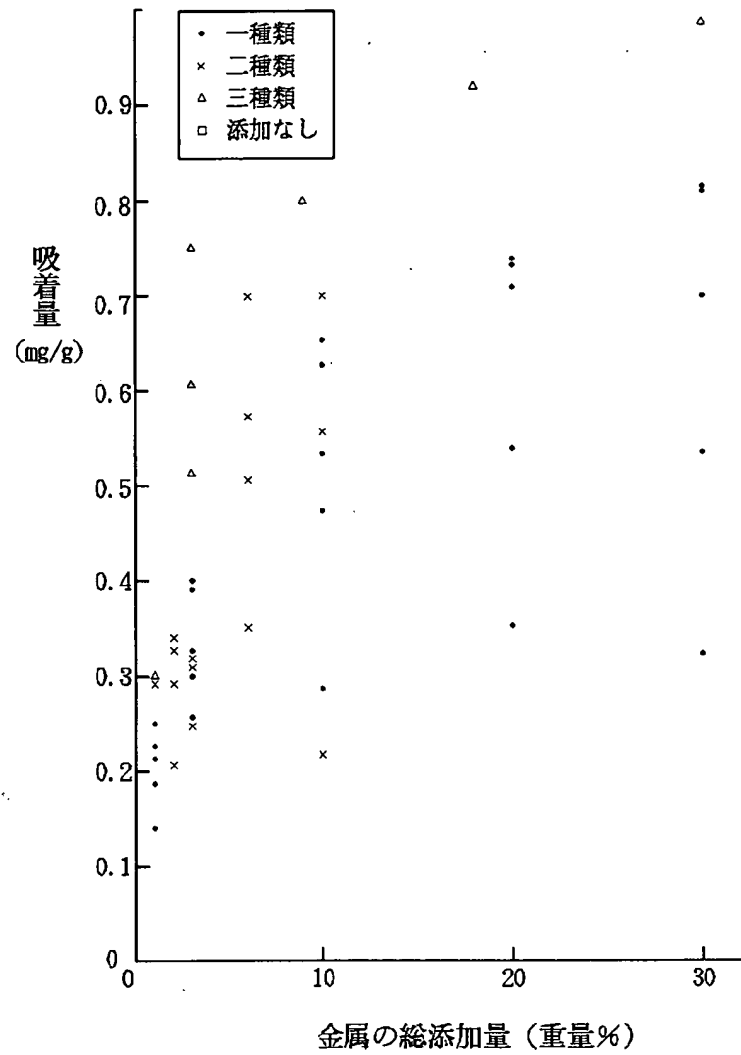




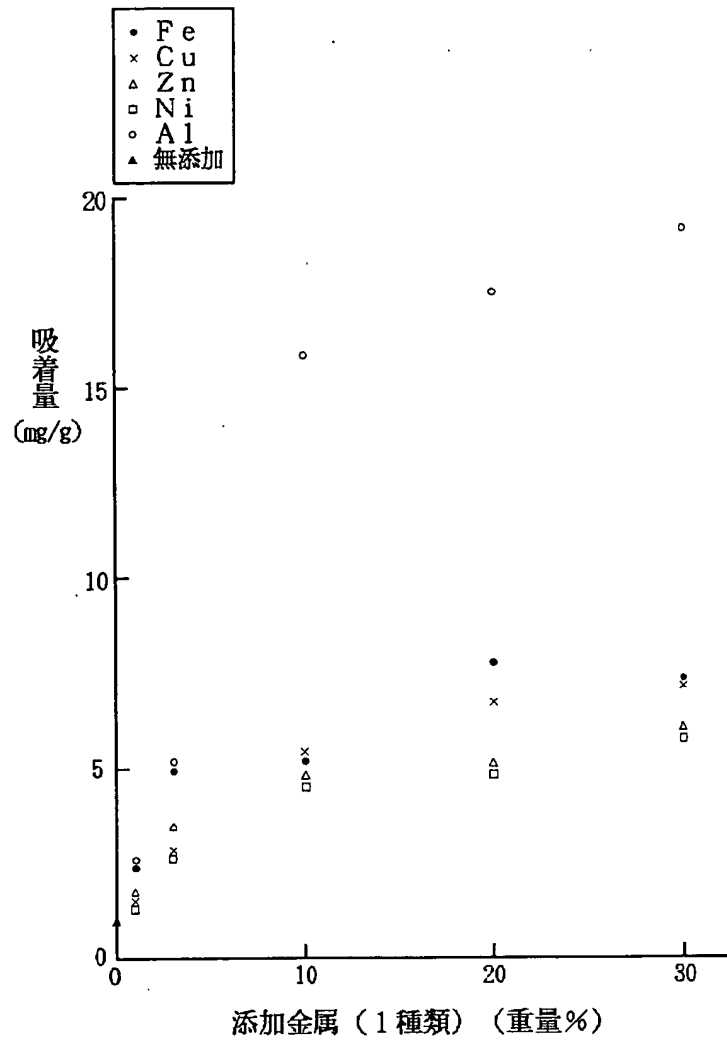
【図1】

アンモニア (NH<sub>3</sub>) に対する消臭効果

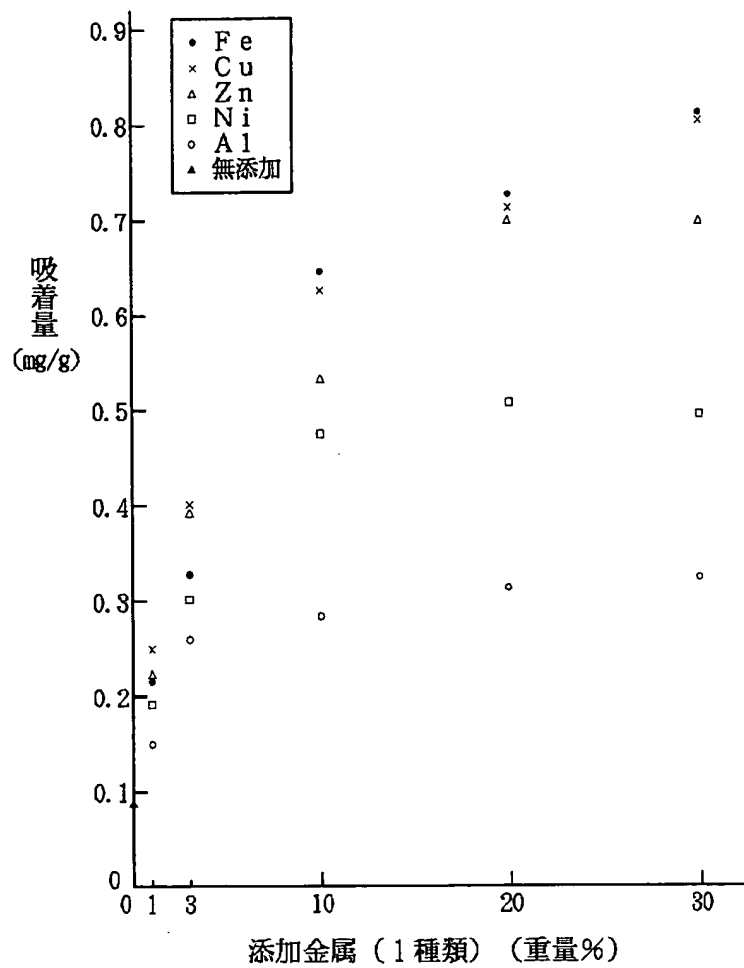
【図2】

メチルメルカプタン ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ) に対する消臭効果

【図3】

アンモニア (NH<sub>3</sub>) に対する消臭効果

【図4】

メチルメルカプタン ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ) に対する消臭効果

フロントページの続き

(72)発明者 光山 秀男  
東京都中央区築地3丁目11番6号 株式会  
社サング内